種々の走査型電子顕微鏡を用いたイオン液体中での 電極表面その場観察技術[†]

有本 聡^{1,3}・蔭山仁志^{1,3}・佐藤雄一^{1,3}・幕田悟史^{1,3}

津田哲哉^{1,3}・桑畑 進^{1,3}・鳥本 司^{2,3}

¹大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

³JST, CREST, 独立行政法人 科学技術振興機構 ☎ 102-0075 東京都千代田区三番町 5 番地三番町ビル
戦略的創造事業本部

(2009 年 3 月 6 日受付 ; 2009 年 3 月 26 日掲載決定)

Various *in situ* SEM Techniques for Observing Electrode Surface Reactions in Ionic Liquid

Satoshi ARIMOTO^{1,3}, Hitoshi KAGEYAMA^{1,3}, Yuichi SATO^{1,3}, Satoshi MAKUTA^{1,3},

Tetsuya TSUDA^{1,3}, Susumu KUWABATA^{1,3} and Tsukasa TORIMOTO^{2,3}

¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871

²Department of Crystalline Materials Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603

³JST, CREST, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075

(Received March 6, 2009 ; Accepted March 26, 2009)

Based on our previous finding that room temperature ionic liquids (RTILs) can be used as electrolyte solutions without any solvent for *in situ* observation of electrochemical reactions by a scanning electron microscope (SEM), a variety of techniques with a specifically designed electrochemical cell and electrolytes have been developed for observation of electrochemical metal deposition from RTIL in real time by SEM. Two types of cells were assembled ; i.e. a platinum-coated glass slide whose surface was divided into three regions and a glass cell, which can be moved down during observation, except for the working electrode. A novel polymer composite material consisting of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) and RTIL of 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide (BMI-TFSA) was prepared as a polymer gel electrolyte.

KEYWORDS : room temperature ionic liquid, scanning electron microscope, *in situ* observation, metal electrodeposition, polymer gel electrolyte

1. は じ め に

塩化ナトリウムに代表される塩の大半は、常温で固体として存在するが、融点以上に加熱すると融解する。しかし近年、アニオンとカチオンを設計すると融点が著しく低下し、室温で液体となることが発見され、特に

1992 年に Wilkes らによって酸素や水に対して安定なイオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate・EMI-BF₄) が報告されて以来¹⁾, 室温イオン液体が注目を集めており, 研究の幅が広がっている^{2,3)}。イオン液体の主な特徴に, 難燃性, 電気化学的安定性, イオン伝導性があげられる。一部のイオン液体は高温・高真空下という厳しい条件下で非常にゆっくりと蒸発する⁴⁾ことが報告されているが, 室温での蒸気圧は無視できるほど小さく, 蒸発するものはない。

[†] 第 28 回表面科学学術講演会 (2008 年 11 月 13 日~11 月 15 日) にて発表

E-mail : kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

筆者らは、これらイオン液体固有の特徴を活かし、イオン液体と真空技術を組み合わせた研究を行っている。たとえば、イオン液体に真空下で金属蒸着を行うと、金属の超微粒子がイオン液体中に合成できることや^{5,6)}、イオン液体自体を走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると、帯電することなく観察できることを見出した^{5~8)}。後者の発見を基に、イオン液体を電解液に用いた電気化学反応のその場観察 (*in situ* 観察) を可能にするシステムや^{9~11)}、濡れた状態と乾燥状態で形状が大きく異なる生体試料等をイオン液体に濡らした状態で SEM 観察する手法を開発してきた¹¹⁾。

表面科学の研究において、電子顕微鏡観察は非常に重要な実験手法である。たとえば、金属の電気化学的析出反応の場合、析出時間による析出物の形状変化は、析出反応の反応機構等を解明するのに非常に有効である。しかし、それを行うためには、析出時間が異なる複数の試料を調製し、それらを観察して比較することになるので、同一の析出物の成長過程を連続的に観察することは不可能であった。それゆえ、大気圧でも計測可能な AFM や STM などのプローブ型顕微鏡が利用されているが、これらは、形状が比較的シンプルな析出物の観察を得意とするが、三次元的に込み入った形状の析出物は、プローブ顕微鏡の原理上、正確に形状を捉えることができない。既述したように、イオン液体は真空中でも揮発せず、帯電せずに SEM 観察できることから、イオン液体を電解液とした電気化学反応を SEM の観察系中で行うことで金属析出を含む電気化学反応を *in situ* 観察することで、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を組み合わせることで、反応物の組成変化も *in situ* で計測することが可能となった。具体的には、導電性高分子の酸化還元反応による体積の微細な変化⁹⁾や、銀の還元析出反応¹⁰⁾を観察する手法について、これまで報告してきた。しかし、セルや電解液の設計については、まだ開発途上の段階である。

本稿には、イオン液体中で行う電気化学反応を *in situ* で SEM 観察を行うための、基礎となる原理と技術を記す。観察を行えるようにするための主となる技術は、いかにして電極表面の反応による形状変化を、イオン液体の影響を受けずに観察するか、ということである。それを可能にするためには、電子線はイオン液体のどこまで透過するのか、二次電子の脱出深さはどの程度なのか、ということも知る必要がある。そこで、本稿ではリチウムや銀などの電析を取上げ、*in situ* 電気化学 SEM 観察時における電解セルや電解液の設計、析出過程の評価法、ならびに SEM によるイオン液体中での観察限界等

について調査した結果を報告する。

2. 実 験

イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide (BMI-TFSA) と trimethylpropylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA-TFSA) は 105℃ で 3 時間以上真空乾燥することで、溶存する水分、酸素を除去した。Cu-TFSA は、Ag-TFSA と CuCl₂ をモル比 2 : 1 となるように水溶液中で混合して作製した。

走査型電子顕微鏡 (SEM : Keyence VE-8800) のサイドポートに高真空用の電流導入端子を取り付け、真空チャンバー内に設置した電気化学セルと外部のポテンシostat (Hokuto Denko, HSV-100) を接続し、電位を印加しながら観察できるシステムを設計した。詳細は既出の報告を参考にさせていただきたい¹¹⁾。

3. 結果 と 考 察

3.1 作用極を固定した SEM 観察

Fig. 1 は、Ag⁺ (---) または Cu²⁺ (···) を溶解した BMI-TFSA を白金電極で計測したサイクリックボルタモグラムである。各溶液において、金属の析出、溶出に由来する酸化還元電流が確認された。Ag⁺、Cu²⁺ の両方を溶解した溶液 (—) では、合金化による安定化 (～100 mV) が確認されたことから、本系で Ag-Cu 合金が析出していることを示唆している。

析出挙動の観察は、一般的な電気化学セルを用い、セル内のイオン液体と SEM の試料台との間にアース線を施して行った。アース線の必要性については、これまでの報告を参考にさせていただきたい¹¹⁾。*In situ* 観察の定義を考慮すると、反応を停止させることなく観察できることが望ましいが、イオン液体の深部で生成した析出物を

Fig. 1. Cyclic voltammograms recorded at Pt wire in BMI-TFSA containing (---) Ag⁺, (···) Cu²⁺ and (—) Ag⁺ and Cu²⁺.

Fig. 2. SEM images of gradual deposition of Ag-Cu alloy polarized at -1.0 V vs. Ag/Ag^+ for (a) 0 min, (b) 120 min, (c) 180 min and (d) 240 min.

観察するには、イオン液体が電子線の試料への到達を妨げてしまうため、工夫が必要である。そこで、観察対象となる作用極をイオン液体から引き出すことを考案した。すなわち、作用極（白金線）をチャンバー内に設置した支柱によって固定し、観察時は電位の印加を止めた後、イオン液体を含んだセルごと試料台を下げることで作用極をイオン液体から露出させた。

Fig. 2 に、10 mM Ag-TFSA および 10 mM Cu-(TFSA)₂ を含んだ BMI-TFSA を用いて、 -1.0 V vs. Ag/Ag^+ (0.1 M) の一定電位印加後の白金電極表面の SEM 像を示す。時間の経過に従って、析出物の粒子数が増加し、それぞれの粒径の増大が確認できた。析出が白金電極表面の凸部に集中していることから、粒径の成長が粒子の生成よりも優先して進行していることを明示している。6 時間の反応後、析出物の組成を EDX によって確認すると、 $\text{Ag}_{57.1}\text{Cu}_{42.9}$ であった。両成分の析出量の差は、Fig. 1 のボルタモグラムの結果から見積もられるそれぞれの析出電位を考慮すると、妥当であると思われる。

3.2 観察可能範囲の評価および *in situ* 観察セルの設計

上述の方法では、電析反応を途中で反応を停止し、電極をイオン液体から引き上げているため、厳密には反応の進行を連続的に観察しているとは言えない。たとえば、反応種の拡散が律速することで析出物の形状が決定されている場合、反応を途中で停止し再開することを繰り返すと、拡散が律速段階とならない環境を何度も与えることになるため、反応を途切れさすことなく行ったときとは析出物の形状が異なっている可能性がある。それを避け、反応を進行しながら析出物の形状変化を観察するためには、イオン液体中に存在する析出物の形状観

Fig. 3. SEM images of the interface between ionic liquid and polystyrene loaded silicone substrate. The accelerating voltage was (a) 5, (b) 10, (c) 15 and (d) 20 kV, respectively.

Fig. 4. Schematic illustration of (a) electrochemical cell fabricated on FTO-glass having T-shape grooves and (b) magnified side view of the electrode.

察が必要となる。そのためには、SEM の電子ビームがイオン液体の表面からある程度まで侵入し、二次電子がそこから脱出しなければならない。

シリコン基板表面に $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を担持させ、半分ほどイオン液体 BMI-TFSA に浸漬し、液面付近を観察した。**Fig. 3** に示すように、加速電圧を大きくするにつれ、電子線がイオン液体内部を透過するため、液内部の粒子の存在がより明確に確認された。加速電圧 5 kV 以下では液面と基板の接触部分が明確に観察され (**Fig. 3** (a)), 電子線のイオン液体中への透過はほとんど起こっていないような画像が得られた。そこで、そのままの状態に加速電圧を徐々に上げていくと、**Fig.**

3 (a) の SEM 像では見られなかったイオン液体の液面より下に存在するポリスチレン粒子が観察できるようになり、観察できる深度が深くなることがわかった (Fig. 3 (b)-(d))。加速電圧を 20 kV にすると、基板とイオン液体の接触面より液中に見えるポリスチレン粒子の数から、およそ 5 μm の深さまで SEM 観察できることが解った。この結果より、電気化学反応を液面から 5 μm までの位置で行わせるようにすれば、イオン液体による妨害を受けることなく、反応を連続的に観察することが可能となるはずである。

上述の実験結果を基に、電気化学セルを設計した。フッ素をドーブした酸化すず層 (FTO 層, 厚み $\sim 0.9 \mu\text{m}$) が被覆された導電性ガラス (FTO-glass, 旭硝子) の表面に、Fig. 4 に示すような T 字型の溝を彫り、これを電気化学セルに用いた。すなわち、溝で分断された 3 つのパートを作用極、対極、ならびに grounding 極として使い、作用極と対極の間の溝にイオン液体を、作用極に用いる FTO 層表面全体に広がらないよう、注意深く滴下した。また、grounding 極に使う FTO 層表面には、十分な量のイオン液体を塗り広げ、白金線で grounding 極と試料台とを接続してセルの帯電を防いだ。この状態で電気化学反応を行うと、FTO 層の断面で反応が起こるので、イオン液体表面から、FTO の厚みである 0.9 μm の深さに限定できる。よって、イオン液体による妨害を最小限にして電気化学反応による金属の析出などの観察を連続的に行うことが可能となる。

20 mM Ag-TFSA を含んだイオン液体 BMI-TFSA を電解液に用いて、 $-1.14 \text{ V vs. Ag/Ag}^+ (0.1 \text{ M})$ を印加したときの Ag 析出挙動の SEM 像を Fig. 5 に示す。銀の析出電位に対して大きな過電圧を印加すると、銀イオンの拡散が反応律速となるため、析出が針状となることが知られている^{12, 13)}。Fig. 5 はその挙動を見事に示しており、時間とともに FTO 電極断面からイオン液体に向かって、

Fig. 5. SEM images of gradual generation of silver dendrite polarized at $-1.14 \text{ V vs. Ag/Ag}^+ (0.1 \text{ M})$ for (a) 15, (b) 45 and (c) 120 min, respectively.

樹状の Ag 成長が確認できた。このようなデンドライト成長の経時的な変化は、従来の観察手法では不可能であり、本電気化学 *in situ* 観察法は、析出形態を観察しながら制御できる新しい手法であると位置づけることができる。

3.3 リチウムデンドライト

FTO 電極の代わりに白金スパッタリングを施したスライドガラスを用いて同様の実験を行った。200 mM Li-TFSA を含む trimethylpropylammonium TFSA (TMPA-TFSA) を用いて -3.7 V を印加しながら作用極とイオン液体との界面付近を観察したところ、存在する液の厚みによって形状の異なる黒っぽい析出物が見られた (Fig. 6)。SEM 像における明るさは、二次電子の放出の度合いで決定され、その度合いは組成コントラスト (原子番号 $\times$ 電子密度) に依存する。よって、Fig. 5 で示した銀は、原子番号が大きいゆえイオン液体よりも明るい色を示したのに対し、軽い金属であるリチウムはイオン液体より暗いコントラストで SEM 像として現れる。

イオン液体が十分に存在する領域では、大きな塊のリチウムが電極の断面から析出し、35 μm 程に成長すると脱離し沖合いに流れ出す様子が見られた。一方、イオン液体の少ない部分では、非常に鋭い樹状の析出物が徐々に成長した。これら析出形態の差は、金属イオンの拡散による影響が大きいと考えられる。特に、デンドライト状のリチウムは、充電時に内部短絡による発火の原因となることが知られており、エネルギー効率の高いリチウム金属二次電池の実用化への大きな妨げとなっている。ここでは、デンドライトの成長過程の観察手法の紹介に留まったが、本系を用いてデンドライトの観察・形状の制御を行うことができれば、充電時の問題解決に役立つ

Fig. 6. SEM images of deposition process in the area of (a, b) thick and (c, d) thin electrolyte layer. The polarization time was (a, c) 120 min and (b, d) 240 min, respectively.

Fig. 7. SEM images of the movement of electrolyte solution.

と期待できる。

イオン液体と電極との界面付近を観察していると、もう一つの興味深い現象に出くわした。電位の印加前は静止していた白金表面上のイオン液体が、 -3.7 V を印加すると突如、移動を始めた (Fig. 7)。この挙動は電気毛管現象とよく似ている。移動速度や、移動メカニズム等の詳細については、まだ不透明なところが非常に多く、マイクロオーダーでの挙動を観察しながら現在評価を進めている。

3.4 イオン液体-高分子複合膜を用いた電解液の調製

ここまでは、金属の析出形態は主に印加電位によって、制御しており、粘性や温度、イオン伝導度など電解液の性質については触れていない。本項では、イオン液体 BMI-TFSA と高分子を複合化させたポリマーゲル電解質を用いた電気化学的挙動ならびに SEM 観察についてまとめた。

ポリマーゲル電解質は、poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) のアセトン溶液に 100 mM Ag-TFSA を含んだ BMI-TFSA を添加し、シャーレ内で自然乾燥することで得た¹⁴⁾。複合膜中、 -1.7 V vs. Ag/Ag^+ (0.1 M) の一定電位を印加した作用極付近の SEM 像を Fig. 8 に示す。過電圧が十分に大きいときは、拡散律速となり樹状の析出物となることがよく知られており、その過電圧による違いは前述している¹⁰⁾。高分子と複合化することで、よりイオンの拡散が制御することができたため、Fig. 5 で示したデンドライトに比べ、数百 μm という非常に大きな成長を観察することができた。

このように、BMI-TFSA/PVdF-HFP 複合膜はイオン伝導を有するポリマー電解質として、より詳細にイオンの挙動を捉える手法への応用も期待できる。

Fig. 8. SEM images of gradual generation of silver dendrite in BMI-TFSA/PVdF-HFP composite polarized at -1.7 V vs. Ag/Ag^+ for (a) 0 min, (b) 60 min, (c) 120 min and (d) 180 min.

4. おわりに

イオン液体が電子顕微鏡で観察できることを見出して以降、種々の電気化学反応や生体試料の観察に成功してきた。反応の形態によって、セルの設計や用いるイオン液体を模索している段階であり、本稿で紹介した各テクニックもその一部である。また、EDX と組み合わせることでイオンの挙動や組成を評価することも可能である。

今もなお、新規なイオン液体が数多く開発されている中で、本稿でのテクニックを活用すれば、様々な化学反応を微視的に捉えることができ、これまでに未解明であった反応機構解明にも大きく寄与できると自負している。

文 献

- 1) J. Wilkes and M.J. Zawarotko : J. Chem. Soc., Chem. Commun. 965 (1992).
- 2) “イオン性液体”: 大野弘幸監修 (シーエムシー, 2003).
- 3) “イオン性液体 II”: 大野弘幸監修 (シーエムシー, 2006).
- 4) M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon and J.A. Widegren : Nature **439**, 831 (2006).
- 5) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka and S. Kuwabata : Appl. Phys. Lett. **89**, 243117 (2006).
- 6) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata and T. Torimoto : Chem. Commun. 691 (2008).
- 7) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu and T. Torimoto : Chem. Lett. **35**, 600 (2006).

- 8) 桑畑 進, 鳥本 司 : 表面科学 **28**, 322 (2007).
- 9) S. Arimoto, D. Oyamatsu, T. Torimoto and S. Kuwabata : ChemPhysChem **9**, 763 (2008).
- 10) S. Arimoto, H. Kageyama, T. Torimoto and S. Kuwabata : Electrochem. Commun. **10**, 1901 (2008).
- 11) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto and S. Kuwabata : Electrochim. Acta **53**, 6228 (2008).
- 12) S. Kaniyankandy, J. Nuwad, C. Thinaharan, G.K. Dey and C.G.S. Pillai : Nanotechnology **18**, 125610 (2007).
- 13) B.R. Panda, P.N. Rao, A. Paul and A. Chattopadhyay : J. Phys. Chem. B **110**, 22917 (2006).
- 14) J. Fuller, A.C. Breda and R.T. Carlin : J. Electrochem. Soc. **144**, L67 (1997).